I.

Ueber das optisch aktive Acetylen-Carbinol aus dem 3-Methyl-cyclohexanon und seine Umlagerung mit Ameisensäure.

II.

Ueber einen praktischen Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktsmethode.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

NATALIE WASSILIEFF

aus MURI b. Bern

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1930

I.

Ueber das optisch aktive Acetylen-Carbinol aus dem 3-Methyl-cyclohexanon und seine Umlagerung mit Ameisensäure.

II.

Ueber einen praktischen Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktsmethode.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

NATALIE WASSILIEFF

aus MURI b. Bern

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Ruppe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 20. Februar 1930.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Dekan:
Prof. Dr. H. Zörnig.

MEINER LIEBEN MUTTER
UND DEM ANDENKEN MEINES VATERS
GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

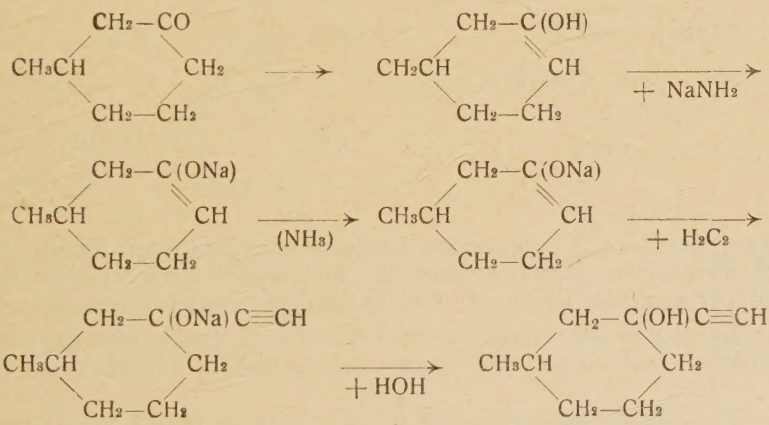
https://archive.org/details/IA41544313_0057

I.

Ueber das optisch aktive Acetylen-Carbinol aus dem 3-Methyl-cyclohexanon und seine Umlagerung mit Ameisensäure.

EINLEITUNG.

Das optisch aktive 1—3 Methylcyclohexanon wurde in schon früher beschriebener Weise aus Pulegon dargestellt. Seine Drehung $[\alpha]_D$ betrug + 13,54°. Bei der Einwirkung von Acetylen auf das Keton in Gegenwart von Natrium - Amid entsteht in guter Ausbeute das Acetylen - Carbinol, das in zwei Formen auftritt: in einer



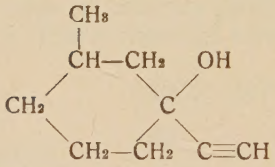
festen und in einer flüssigen Form. Die Entstehung beider Isomeren erklärt sich damit, dass bei der Bildung des tertiären Alkohols ein neues assymetrisches C-Atom gebildet wird (C_1), welches in einer (+) und in einer (—) Form entsteht. Die feste Form konnte rein erhalten werden, die flüssige Form aber enthielt immer kleine Mengen der festen gelöst. Beide Formen ergaben mit Ameisensäure das gleiche Umlagerungsprodukt, so dass bei der Umlagerung gewöhnlich die Mischung selbst benützt wurde. Da es manchmal

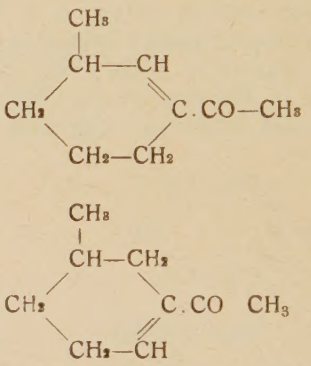
Schwierigkeiten macht, die Acetylen-Carbinole von unverändertem Keton abzutrennen, so suchte ich eine Reinigungsmethode und fand diese in der Ueberführung in den Borsäure-Ester, welche Methode tatsächlich sehr gute Dienste leistete.

Auch die Methode der Reinigung über den Benzoesäure-Ester wurde diesmal, wie schon öfters, versucht; der Ester selbst konnte aber nicht gereinigt werden, weil er sich bei der Destillation unter Abspaltung der Benzoesäure zersetzte. In einigen Fällen gelang es, den Ester in fester krystallisierter Form zu gewinnen, jedoch nur neben der isomeren flüssigen Form.

Beim Erhitzen dieses Acetylen-Carbinols mit technischer 86%iger Ameisensäure wurde, wie jedes Mal die spontane Reaktion beobachtet. Der neue Körper ist aber, diesmal nicht ein Aldehyd, sondern ein K e t o n. Das ergab sich aus der Untersuchung seines Hydrierungsproduktes, welches auf anderm Wege synthetisch gewonnen werden konnte.

Dieses ungesättigte Keton (3 Methyl-cyclohexyliden 1—2 Methyl - Keton) kann zwei Konstitutionsformeln haben:





wobei die Lage der doppelten Bindung noch ungewiss bleibt. Bei der Hydrierung entstand dann das Hexahydro Derivat, von dem nachher noch die Rede sein soll. (3-Methylhexahydro-acetophenon).

Es ist wie die Analyse des Semicarbazons ergab, eine ganz einheitliche Verbindung von einer sehr starken Drehung $[\alpha]_D = +132^0$.

Es ist sehr interessant, dass der nicht in Reaktion getretene Acetylen-Alkohol, immer in der flüssigen Form zurückgewonnen wurde, wenn das Gemisch der beiden Formen zur Verwendung gelangte. Ob hier eine Umlagerung aus der festen in die flüssige Form stattgefunden hat, oder ob sich die feste Form leichter in das Keton umwandelt, lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen.

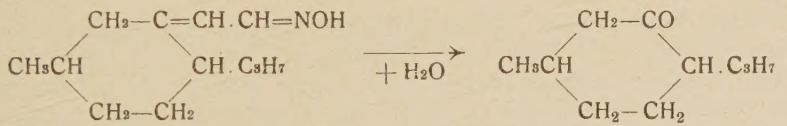
Zusammen mit Dr. Schäffer erhielt ich einen Körper von einer viel höheren Drehung $[\alpha]_D = +183{,}24^0$; er ist damals nicht weiter untersucht worden, weil man denselben später wieder zu bekommen

erwartete; dies war aber nicht der Fall. Bei öfteren Synthesen entstand nur der Körper mit der Drehung $[\alpha]_D = +132^0$. Das Semicarbazon dieser Verbindung schmolz bei 225° und nicht bei 205°, wie das dem schwächer drehenden Körper zugehörende Semicarbazon. Offenbar entstanden in beiden Fällen zwei isomere Formen, jedoch konnte man nicht mehr feststellen, ob die stärker drehende Substanz doch ein Aldehyd war.

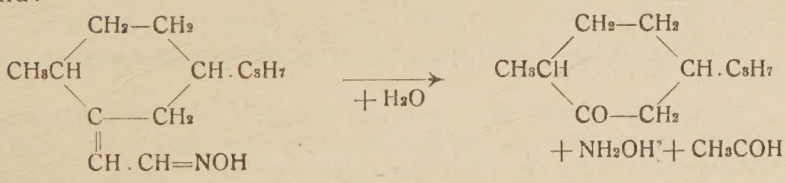
Natürlich könnte die Isomerie der beiden Verbindungen so erklärt werden, dass bei dem stärker drehenden die doppelte Bindung in der 1—2 Stellung, in dem Körper mit der schwächeren Drehung, aber, in der 1—6 Stellung steht.

Das Oxim tritt in zwei Formen auf — in einer festen und in einer öligen. Nur die feste Form wurde weiter untersucht, da die flüssige vermutlich doch nicht rein war, ausserdem verharzte sie sehr bald. Bei der Spaltung mit wässriger Oxalsäure entstand glatt das Keton zurück.

Ganz anders verhalten sich die Aldehyde aus den Acetylen-Carbinolen des Menthons und des Tetrahydrocarvons, welche beide bei der Spaltung glatt die Ketone Menthon und Tetrahydrocarvon zurückliefern — eine Reaktion, die nur mit der Formel eines Aldehydes zu erklären ist.



und:

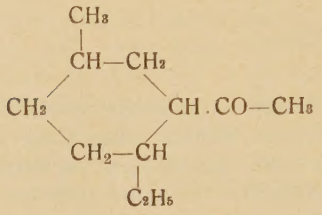


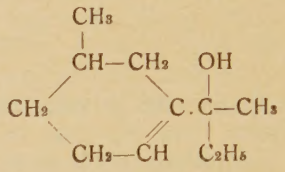
Die Katalytische Hydrierung mit Nickel verlief bei diesem Keton ganz glatt, denn es wurde gerade die berechnete Menge H_2 aufgenommen; eine Hydrierung der Carbinol-Gruppe fand nicht statt, denn das Reduktions-Produkt lieferte quantitativ ein Semicarbazon, aus welchem durch hydrolytische Aufspaltung das Keton in sehr reiner Form erhalten werden konnte.

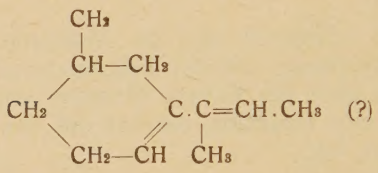
Erstaunlich ist der gewaltige Rückgang des optischen Drehungs-Vermögens, welches auf $[\alpha]_D = +1{,}83^0$, bedeutend unter die Drehung des Ausgangsmaterials $[\alpha]_D = +13{,}54^0$ ging. Bei der

Reduktion ist an der Stellung 1 (wo ursprünglich die CO-Gruppe war) ein neues Assymetrisches C-Atom entstanden, welches zweifellos in der links-Form auftritt, so dass die starke rechts-Drehung dadurch bedeutend herabgesetzt wird.

Bei der Einwirkung von Aethyl-Magnesium-Bromid entstehen drei Körper. Das eine Mal nebeneinander ein neues Keton, das durch 1—4 Addition entstanden war und ein tertiärer Alkohol. Das andere Mal, beim Erwärmen, das gleiche Keton und der durch Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol sich bildende Kohlenwasserstoff.



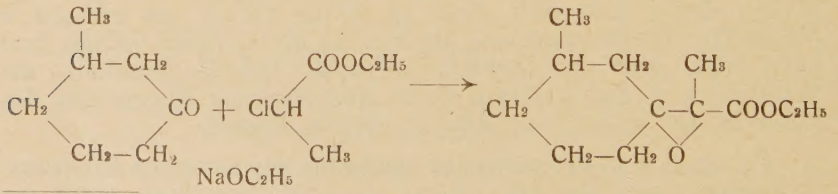




Das neue Keton, 3-Methyl-6-Aethyl-cyclohexyl-methyl-Keton, besitzt wieder eine sehr starke Drehung von $[\alpha]_D = +100{,}3^0$. Das kann so erklärt werden, dass bei der Einführung der Aethyl-Gruppe ein neues assymetrisches C-Atom bei 6 entsteht, welcher wieder in zwei Formen auftreten kann: in (+) und in (—) Form, und augenscheinlich hat sich hier die (+) Form gebildet dessen Drehung sich zu der des ersten Assymetrischen C-Atoms bei 3 addierte.

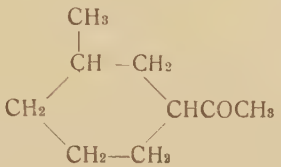
Darzens hat eine Methode zur Darstellung von Ketonen ausgearbeitet.[1])

Sie beruht darauf, dass man auf Ketone α—Chlorpropionsäureester bei Gegenwart von Natrium-Aethylat einwirken lässt. (Merkwürdigerweise geht die Reaktion nicht, wie wir fanden, mit α-Brom-Propionsäureester. Nach folgender Gleichung:



[1]) Compt. rend. 144 G. Darzens 1123.

entstehen nach Darzens leicht verseifbare Glycidester. Die bei der Verseisung entstandenen Ketosäuren spalten bei der Destillation CO_2 — ab und liefern so das Keton.

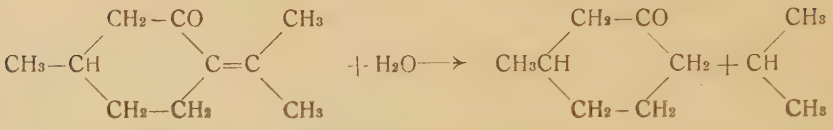


Diese Reaktion geht ganz gut bis zu dem Glycidester, wir haben sogar viel bessere Ausbeuten bekommen als Darzens es angibt, weiter aber versagt die Methode, denn es entstehen bei der Destillation der Ketonsäure nur kleine Mengen der gewünschten Ketone, daneben aber grosse Mengen anderer Körper, die Darzens gar nicht erwähnt. (Siehe experimenteller Teil.)

Das nach Darzens erhaltene Keton lieferte ein Semicarbazon, das genau denselben Schm. P. hatte wie das Semicarbazon des hydrierten Ketons. Besonders bemerkenswert erscheint uns die Tatsache, dass dieses aus der Glycidsäure dargestellte Keton eine links-Drehung besitzt, die sogar grösser ist als die rechts-Drehung des Hydrierten Ketons (Hydriertes Keton : $[\alpha]_D = +0{,}83^0$ dargestelltes Keton : $[\alpha]_D = -1{,}18^0$). Wir können uns nun vorstellen, dass bei der Synthese des Glycidesters das Assymetrische C-Atom bei 3 (CH_3-Gruppe) eine Veränderung erlitten hat, und in die links-Form übergegangen ist, so dass sich hier 2 links-Formen addierten. Man könnte dies als eine Art Walden'scher Umkehrung auffassen, wenn es auch streng genommen nicht das Gleiche ist. Als dieses Keton durch Spaltung des Semicarbazons mit Oxalsäure dargestellt wurde, ging die Drehung bedeutend herunter auf $[\alpha]_D = -0{,}20^0$, aber das scheint uns eine secundäre Erscheinung zu sein, es mag hier eine teilweise Racemisierung stattgefunden haben.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung des 1—3 Methylcyclohexanons aus Pulegon.



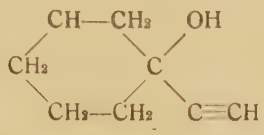
Die Pulegon-Spaltung führte ich genau nach den Vorschriften von Dr. E. Kambli aus[1]) : 100 gr. Pulegon wurden in einem Liter Kolben in 170 ccm Alkohol gelöst und mit 67 gr. 20 %-iger Schwefelsäure versetzt. Diese alkoholisch-schwefelsaure Lösung wurde auf einem Babo-Trichter am Rückfluss-Kühler 15 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert. Nachdem die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser nachgewaschen, wurde sie getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand im Vakuum unter einem Druck von 20—25 mm fraktioniert. Das noch unveränderte Pulegon beibt in dem Destillier-Kölbchen zurück und wird bei 10 mm Druck in die ausgewechselte Vorlage überdestilliert.

Die Rohfraktion des Methylcyclohexanons wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt, indem sie mit dem vierfachen Volumen der Bisulfitlauge versetzt würde. Nach kurzem Rühren erstarrte das Ganze zu einem Krystall-Brei. Dieser wurde mit dem Aether ausgewaschen und dann durch Zugabe von Sodalösung zersetzt, wobei das leicht flüchtige Keton, der Wasserdampfdestillation unterworfen, sich im Destillat sammelte.

Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das erhaltene Keton geht konstant als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von $Sdp_{23} = 68^0$ über. $[\alpha]_D = 13{,}54^0$.

[1]) Kambli. Diss. Basel 1926.

Synthese des Acetylenalkoholes: 3-Methyl-1-Aethinyl-Cyclohexanol.



Diese Synthese wurde von E. Kambli[1]) nach der von R. Locquin und W. Sung ausgearbeiteten Darstellungsmethode solcher Acetylenalkohole ausgeführt[2]) : 37 gr. Methylcyclohexanon werden in einer weithasigen 1-Liter Pulverflasche in 120 gr. absolutem Aether gelöst und in einer Eiskochsalzmischung gekühlt. Unter gutem Rühren werden 13 gr. gepulverter Natriumamid in keinen Portionen zugegeben. Die Flasche ist sorgfältig gegen die Feuchtigkeit zu schützen.

Das die Natriumbindung enthaltende Reaktionsgemisch, ein gelblichweisser dünner Brei, wird in eine 2-Literflasche gespült und wieder in einem Kältegemisch gut gekühlt. Dann evakuiert man die Flasche an einer Wasserstrahlpumpe, wobei der grösste Teil des Ammoniaks entweicht, das sich bei der Einwirkung des Natriumamids auf das Keton gebildet hatte. Nun wird der Vakuumschlauch mit einem Quetschhahn verschlossen und die Flasche, in Eis eingebetet, auf die Schüttelmaschine aufgesetzt. Nun leitet man Acethylen-Gas ein ; das Gas wird zuerst mit $K_2Cr_2O_7$, saurem Kupfer-Nitrat und KOH gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Nach zirka einstündigem Einleiten steigt der Druck in der Flasche langsam — der Aufstieg wird durch einen eingeschalteten Quecksilbermanometer kontrolliert und der Gasstrom bei Erreichung einer Höhe von 30 cm Quecksilber Höhe abgestellt.

Ich arbeitete mit doppelten Mengen des Methylcyclohexanons und führte die Synthese von Anfang an in der 2-Literflasche durch. Ein zweifach tubulierter Aufsatz steckte in dem Korkstopfen mit dem die Flasche verschlossen war, durch die eine Oeffnung lief der Rührer und durch die andere konnte das Na-Amid zugegeben werden. So konnte die Ueberführung in das zweite Gefäss erspart werden. Auch konnte die Flasche ruhig über Nacht unter dem zirka 30 cm Quecksilberdruck gelassen werden, ohne dass sie dabei explodierte.

Bis zum nächsten Morgen trennte sich das Reaktions-Gemisch gewöhnlich in zwei Schichten, in eine orange-gelb gefärbte Aetherlösung und einen schwach gelblichen Bodenkörper. Nun wird das Ganze auf Eis gegossen und die ätherische Lösung mit Wasser nachgewaschen. Durch zirka dreistündiges Schütteln mit dem gleichen Volumen Bisulfitlauge soll das noch unveränderte Keton in Form seiner festen Bisulfitverbindung von der ätherischen Lösung

[1]) E. Kambli. Diss. Basel 1926.
[2]) R. Locquin u. W. Sung. Bull. Soc. Chim. (1924) T. 35 P. 597.

abgeschieden und durch Abfiltrieren von der letzteren abgetrennt werden. Ich erhielt jedoch im Laufe meiner Arbeit nur zweimal spärliche Abscheidung, gewöhnlich wurde das Keton völlig verbraucht. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit Wasser und Soda gewaschen und nach dem Trocknen mit Mg-Sulfat das Lösungsmittel verdampft. Den Acetylenalkohol selbst: $Sdp_{10} = 78^{\circ}$ erhielt ich vorwiegend in seiner flüssigen Form.

Borsäureester des Acetylen-Alkoholes.

Gemäss den Angaben von Pictet und Geleznoff[1]) verläuft die Reaktion zwischen dem Borsäure-Essigsäure Anhydrid und den Alkoholen bezw. Phenolen nahezu quantitativ und so gelingt es Alkohole jeder Art aus Gemischen zu isolieren.

Ich versuchte diese Methode um die Trennung des Acetylen-Alkohols von dem 3-Methyl-cyclo-hexyliden-Acetaldehyd (siehe unten) zum Zwecke der Reinigung des letzteren zu verwirklichen.

Borsäure-Essigsäure Anhydrid Darstellung:

1 Teil Borsäure und 5—3 Teile Essigsäure Anhydrid wurden auf dem Wasserbade langsam erwärmt. Sobald die Temperatur 60° erreicht hatte, reagierten beide heftig miteinander und die Flüssigkeit erhitzte sich bis zum Sieden. Die Borsäure ging dabei in die Lösung.

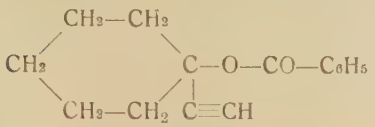
$$B(OH)_3 + 3\,(CH_3COO)\,O = B(OCOCH_3)_3 + 3\,CH_3COOH$$

Zu 4,10 gr. Acetylen-Alkohol wurde die berechnete Menge (1,9 gr.) des auf die Zimmertemperatur abgekühlten Doppelanhydrides zugegeben. Unter gelinder Wärmeentwicklung von zirka 3° tritt die Reaktion ein, das ganze wird über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Unter vermindertem Druck wird die gebildete Essigsäure abdestilliert und das schwer flüchtige Triborat bleibt als zähes Oel im Kölbchen zurück.

Verseifung: Verläuft sehr leicht indem das Oel allmählich mit der Sodalösung, festem Soda und der Natron-Lauge versetzt wird. Nach der beendigten Verseifung wird der zurückgebildete Acetylen-Alkohol mit Aether aufgenommen, über Mg-Sulfat getrocknet und im Vakuum bei 13 mm destilliert. So erhielt ich den Acetylen-Alkohol in einer sehr reinen Form, ganz fest und schneeweiss, fast geruchlos zurück. Obwohl die Reaktion nicht ganz quantitativ verläuft bewährte sie sich als eine gute Reinigungs-Methode für den Acetylen-Alkohol selbst.

[1]) Pictet und Geleznoff. Ber. 36. 2219. (1903). Friedländer XV. 410, 408.

Benzoylester des Acetylen-Alkohols.



1/10 Mol. Acetylen-Alkohol wurde in Pyridin gelöst und dazu 1.4 Mol. Benzoylchlorid unter Schütteln tropfenweise zugegeben. Daraufhin eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde das Ganze mit verdünnter HCl versetzt, ausgeäthert und nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ das Lösungsmittel abgedampft. Da bei der Destillation die Abspaltung von Benzoesäure stattfindet, so wurde der Benzoyl-Ester keiner Destillation unterworfen, sondern probiert ihn anders zu isolieren.

Das Rohprodukt, eine zähe Flüssigkeit schied beim Stehen lange weisse Kristalle aus und wurde der Ausfrierung unterworfen. Jedoch lösten sich die abgeschiedenen Kristalle jeweilen bei Zimmertemperatur auf.

Daraufhin wurde die Wasserdampfdestillation probiert um den Ester zu isolieren. Diese Methode versagte insofern, als der Ester eine teilweise Verseifung erlitt und keine quantitativen Resultate zu erhalten waren; jedoch konnte der Ester in der festen Form isoliert werden.

Nach der Wasserdampf-Destillation haben sich im Kolben über dem gelben Oel schöne weisse Kristallblätter abgeschieden, die als Benzoesäure identifiziert werden konnten.

Das gelbe Oel erstarrte bald und beim Abfiltrieren blieb der Ester auf dem Filter als eine gelbliche feste Masse zurück. Um die letzten Spuren der Benzoesäure zu entfernen, wurde der Ester mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mehrfach mit verdünnter NaOH (1—6) gewaschen. Mit Mg-Sulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, blieb der Ester als ein zähes Oel mit zahlreichen weissen Keimen versehen im Kölbchen zurück. Bald erstarrte das Ganze zu einem etwas gelb gefärbten Kristallkuchen, der mit der alkoholischen Kali-Lauge verseift wurde.

Benzoesäure Bestimmung: Ber. 0,245 gr.; gef. 0,240 gr.

Statt über die Wasserdampf-Destillation zu reinigen, wurde ferner probiert das mit dem Aether aufgenommene Reaktionsprodukt nach der Entfernung des Lösungsmittels mit absolutem Aethylalkohol zu kochen zur Zerstörung des noch vorhandenen Benzoylchlorides, und dann das erhaltene Aethyl-Benzoyl durch Erwärmung im Vakuum auf zirka 120° zu entfernen. Das Benzoylester selbst blieb als zähe Flüssigkeit zurück. Nach längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrte es zur Hälfte und die ab-

geschiedenen Kristalle wurden in der Kälte abgesaugt, denn schon beim kurzen Stehen bei der Zimmertemperatur lösten sie sich wieder auf. Das genau gleiche Verhalten wi bei dem ersten Versuch ; offenbar entstehen eine flüssige und eine feste Form, denn nach der Behandlung mit dem Aethylalkohol können keine Spuren vom Benzoylchlorid mehr auf die Kristallisation hindernd wirken. Die Krystalle, welche im Alkohol leicht löslich sind wurden aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert : Schm. P. = 39°, schöne weisse Nadeln.

Analyse : 3,881 mgr. Substanz gaben : 11,26 mgr. CO_2 und 2,596 mgr. H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$	Berechnet :	C = 79,29 % ; H = 7,49 %
	Gefunden :	C = 79,12 % ; H = 7,48 %

das flüssige zähe Filtrat wurde mit der alkoholischen Kali-Lauge verseift und die Spaltungsprodukte : Benzoesäure und Acetylen-Alkohol, als solche rektifiziert.

Umlagerung des 3-Methyl-1-Aethinyl-Cylohexanols in das ungesättigte Keton.

Diese Umlagerung führte ich nach der von E. Kambli[1]) ausgearbeiteten Darstellungsmethode durch. Im Laufe der Arbeit wurden doppelte Mengen der Reagenzien angewandt. So wurden 32 gr. Acetylen-Alkohol in 160 gr. Ameisensäure gelöst und in einem Liter-Kolben erwärmt, bis die Flüssigkeit anfing heftig zu reagieren : diese spontane Reaktion hält die Lösung zirka 10 Minuten im Sieden. Das Reaktionsprodukt scheidet sich dabei als ein gelbes Oel an der Oberfläche ab. Bei den genannten Mengenverhältnissen wurde das ganze noch ¾ Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Ein längeres Erhitzen sowie auch das Arbeiten mit einer verdünnteren als die 86 %-ige technische Ameisensäure führten in beiden Fällen zu einer geringeren Ausbeute. Das entstandene Keton wurde weiter verarbeitet entsprechend der oben angegebenen Methode, indem das Reaktions-Gemisch in einem Scheidetrichter mit Wassr versetzt, das Oel mit Aether aufgenommen, und die wässerig saure Lösung mehrfach mit Aether extrahiert wurde. Die Aetherauszüge wurden mit festem Soda und mit Soda-Lösung behandelt bis zur vollständigen Entfernung der Ameisensäure. Nach der Reinigung über das Semicarbazon wurde das intensiv nach

[1]) Diss. E. Kambli Basel 1926.

Benzaldehyd riechende Keton in der Ausbeute von 28 gr. rein erhalten. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit die sich beim Stehen an der Luft schwach gelblich färbt. $Sdp._{10} = 85^0$.

Analyse: 0,1204 gr. Substanz gaben 0,3448 gr. CO_2 und 0,1097 gr. H_2O.

$C_9H_{14}O$ ber.: C = 78,21 %; H = 10,21 %
gef.: C = 78,11 %; H = 10,20 %

Polarisation:

In Substanz: 0,5 dcm Rohr $t = 20^0$ $d_4^{20} = 9434$.

A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+48,37	+56,01	+62,69	+75,75	+90,16	+103,11
$[\alpha]$	+102,55	+118,74	+132,91	+160,59	+191,13	+218,59

Das Semicarbazon des Ketons.

10 gr. Keton werden in alkoholischer Lösung mit einer möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von 9 gr. Semicarbazidchlorhydrat versetzt und dazu 8,5 gr. Kaliumacetat zugegeben. Nach längerem Stehen wird das Produkt der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei der dem Semicarbazon beigemengte ölige Teil übergetrieben, und das übergegangene Oel mit Aether aufgenommen wird (siehe unten). Das Semicarbazon wird mit einem Ueberschuss an fester Oxalsäure verseift und mit Wasserdämpfen abgeblasen worauf sich das frei gewordene Keton im Destillat ansammelt.

Analyse des Semicarbazons:

0.2121 gr. Substanz gaben 40,30 ccm N_2 (737 mm, 15°).
$C_{10}H_{17}ON_3$ ber.: N = 21,53 % gef.: N = 21,47 %

Einheitlichkeit des Ketons.

Das in dem Alkohol schwer lösliche Semicarbazon — kleine, weisse Nadeln von dem Schm. P. = 205°, wurde mehrfach aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert und von jeder Fraktion Schm. P. aufgenommen:

I. Schm. P. = 205°
II. Schm. P. = 205°
III. Schm. P. = 205°
IV. Schm. P. = 205°

Das Keton ist also vollkommen einheitlich. Auch das flüssige Isomere des Methyl-äthinylcyclohexanols gab das gleiche Keton. Der Schm. P. des Semicarbazons lag bei 206° und eine Mischung

mit dem oben erwähnten Semicarbazon gab keine Schm. P. Erniedrigung. Die Drehung $[\alpha]_D = +1.32^0$, 07 war fast vollkommen identisch mit der Drehung des oben beschriebenen Ketons.

Rektifizierung des Acetylen-Alkohols nach der Keton Umlagerung.

Nachdem das Semicarbazon des Ketons (siehe oben) einer Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde, wird das übergegangene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen über Mg-Sulfat wird das Lösungsmittel abgedampft und bei der Vakuum Destillation geht der Acetylen-Alkohol konstat bei $Sdp._{10} = 77{,}5^0$ über.

Interessanterweise wurde bei dieser Rektifikation immer die flüssige Form erhalten, auch wenn von dem Gemisch der festen und flüssigen Form augegangen worden war. Nach langem Ausfrieren schieden sich in der flüssigen Form vereinzelte Kristalle des festen Acetylen-Alkohols, jedoch in ganz geringer Menge ab.

83,9 gr. Keton gaben nach der Reinigung:

58,2 gr. Keton zurück

7,0 gr. Acetylen-Alkohol

zirka 8,7 gr. Verharzungen

Oxim-Spaltung des Ketons.

Das Oxim bildet sich nach der von E. Kambli[1]) angegebenen Darstellungsmethode: zu 2 gr. Keton wurde eine konzentrierte wässerige Lösung von 1,3 gr. Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben, mit Alkohol versetzt und nachher mit verdünnter Na-Lauge behandelt. Nach dem Stehen fällte ich das Oxim mit Wasser aus.

Besser ist die von Prof. H. Rupe und F. Buxtorf ausgearbeitete Methode, gemäss welcher 1 Mol Keton in 2 Mol Pyridin gelöst und mit 1¼ Mol fein gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt wird. In beiden Fällen scheiden sich weisse grosse Kristalle ab, neben einer öligen Phase, welche sich an der Luft beim Stehen braun färbt. Die Kristalle wurden aus dem Alkohol umkristallisiert Schm. P. = 81°, und die Spaltung mit der festen Oxalsäure der Wasserdampf-Behandlung unterworfen. Das übergegangene Destillat wurde mit Aether aufgenommen, mit Mg-Sulfat getrocknet und nach der Entfernung des Lösungsmittels der Destilation unterworfen. Bei $Sdp._{10} = 85^0$ ging das Keton sehr konstant über.

Versetzt mit Semicarbazidchlorhydrat fällt die quantitative Ausbeute an dem Semicarbazon von dem Schm. P. = 205° aus.

Das Gemisch mit dem Semicarbazon des 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-Methyl-Keton gab keine Depression des angegebenen Schm. Punktes. Somit erwies sich das Keton nach der Oxim-Spaltung

[1]) Diss E. Kambli, Basel 1926.

identisch mit dem 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-Methyl-Keton und es war das Keton hier nicht wie bei der Spaltung der Oxime aus den Aldehyden des Tetrahydrocarvons[1]) und Menthons[2]) entstanden.

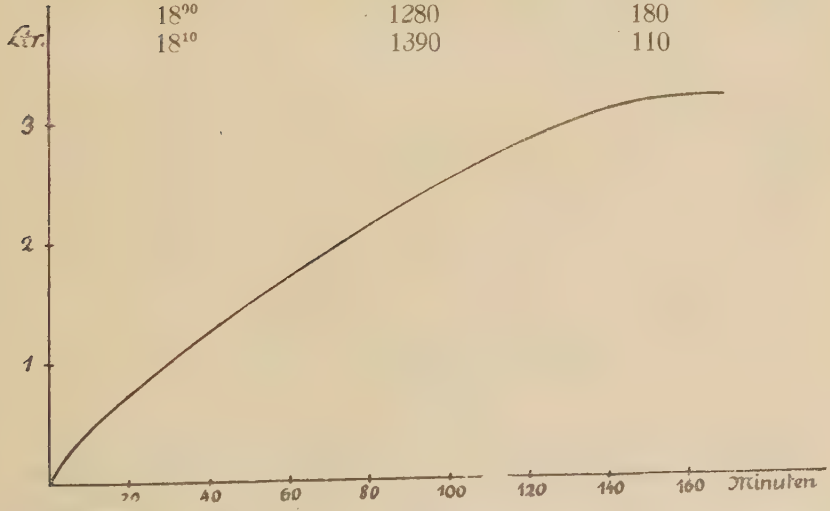
Hydrierung des 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-Methyl-Ketons.

20 gr. Keton wurden in 200 gr. Alkohol (150 gr. Alkohol + 50 cm^3 H_2O) gelöst und mit 20 gr. frisch bereitetem Nickel-Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur unter Schütteln hydriert.

Die Hydrierung wurde unterbrochen nachdem in 2 Stunden 25 Minuten, die für die Reduktion der doppelten Bindung berechnete Menge Wasserstoff, gleich 3,28 Liter aufgenommen worden war. Die Aufnahme vollzog sich gierig, jedoch stossweise und unmittelbar vor der Unterbrechung konnte ein Sinken der Wasserstoff-Aufnahme festgestelt werden.

Reaktions-Verlauf.

Zeit:	Ablesung:	Aufnahme:
15^{40}	245	—
15^{45}	545	300
16^{00}	945	400
16^{15}	1380	435
16^{30}	1750	370
16^{45}	2145	395
17^{00}	2400	255
17^{00}	260	—
17^{15}	590	330
17^{30}	855	265
17^{45}	1100	245
18^{00}	1280	180
18^{10}	1390	110



[1]) Diss. F. Kuenzy Basel 1929. [2]) Rupe & Gassmann Helv. Chim. Acta.

Das Reaktionsprodukt wurde in der bekannten Weise weiter verarbeitet: Zuerst der Ni-Katalysator abgepresst, mit Alkohol und mit Aether ausgewaschen sodann die Auszüge mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Nach dem Trocknen mit Mg-Sulfat wurden beide Lösungsmittel abdestilliert (mittels einer aufgesetzten Kolonne), und das Hydrierungsprodukt selbst der Vakuum Destillation unterworfen. So wurde das hydrierte Keton in einer sehr reinen Form erhalten, jedoch noch über das Semicarbazon gereinigt.

Semicarbazon: Das Semicarbazon fällt reichlich aus als ein kompakter Klumpen, die Masse erwärmt sich dabei.

Aus dem Alkohol mehrfach umkristallisiert, blieb sein Schm. P. konstant bei 161°, das Semicarbazon war also vollkommen einheitlich.

Analyse:

4,270 mgr. Subst. gaben 0,8267 cm N_2; t = 21° b = 714 mm $C_{10}H_{19}N_3O$.

ber.: N_2 = 21,31 %

gef.: N_2 = 21,12 %

und 3,655 mgr. Subst. gaben 8,109 mgr. CO_2 und 3,150 mgr. H_2O

ber.: C = 60,850 %; H = 9,71 %

gef.: C = 60,51 %; H = 9,64 %

Spaltung mit Oxalsäure.

21 gr. Semicarbazon wurden mit einem Ueberschuss fester Oxalsäure der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das aus dem Destillat mit Aether aufgenommene Keton ging schliesslich, in Vakuum bei $Sdp._{13}$ = 71° über, sehr konstant als eine vollkommen farblose, dünne Flüssigkeit von einem intensiven pfeffermünzartigen muffigen, nicht unangenehmen Geruch.

Polarisation:

In Substanz: 0,5 dcm Rohr t = 20° d_4^{20} = 0.9057.

A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+0,59	+0,70	+0,83	+1,06	+1,335	+1,615
$[\alpha]$	+1,303	+1.546	+1,833	+2,341	+2,948	+3,566

Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf das 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-Methyl-Keton.

I. Versuch.

Bildung des 3-Methyl-6-aethyl-cyclohexyl-methyl-Ketons.

27,6 gr. Keton, 43,58 gr. Aethylbromid und 4,86 gr. trockenes Magnesium wurden unter sorgfältiger Vermeidung von Wärmeentwicklung zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde

über Nacht stehen gelassen und dann mit Eis versetzt und mit Ammoniumchlorid zersetzt; mit Aether aufgenommen und das Lösungsmittel nach dem Trocknen abgedampft, dann das Rohprodukt selbst der Vakuum-Destillation unterworfen. Daraufhin wurden die 26 gr. des gewonnenen Reaktionsproduktes, das aus zwei Körpern einem neuen durch 1—4 Addition gebildeten Keton und einem tertiären Alkohol bestand, mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt und das schmierig ausgefallene Semicarbazon der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Von der Wasserdampf-Destillation wurde die Semicarbazon Suspension zuerst mit Soda alkalisch gemacht, um die Essigsäure zu neutralisieren. Bald sammeln sich an der Oberfläche des lebhaft sprudelnden Kolbeninhalts Kügelchen des Semicarbazons und ballen sich immer mehr zusammen; das mit dem Wasserdampf übergehende Oel wird (siehe unten) weiter auf Carbinol untersucht. Sobald kein Oel mehr übergeht, wurden die Kügelchen herausgefischt und nach dem Trocknen auf dem Tonteller, aus Alkohol umkristallisiert. Das im Alkohol ausserordentlich schwer lösliche Semicarbazon hat einen Schm. P. = 182—186° und bildet asbestartige, verzweigte, aus weissen Kristallblättchen zusammengesetzte Rosetten.

Das Gemisch mit dem Semicarbazon von 205° schmolz bei 179°.

Analyse:

0,1974 gr. Substanz gaben 32,45 ccm N_2 t = 15° b = 736.

$C_{12}H_{23}ON_3$ ber.: N_2 = 18,66 %

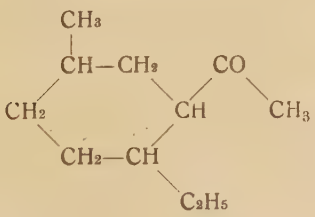
gef.: N_2 = 18,87 %

und 4.64 mgr. Substanz gaben 10,850 mgr. CO_2 und 4,155 mgr. H_2O

ber.: C = 63,94 %; H = 10,29 %

gef.: C = 63,78 %; H = 10,02 %

Spaltung des Semicarbazons zum 3-Methyl-6-aethyl-cyclohexyl-Methyl-Keton.



Das Semicarbazon wurde mit überschüssiger fester Oxalsäure verseift und das neue Keton mit Wasserdampf abgeblasen. Das Keton ging sehr konstant bei Sdp_{14} = 81° als eine leichte angenehm-aromatisch riechende bewegliche Flüssigkeit über.

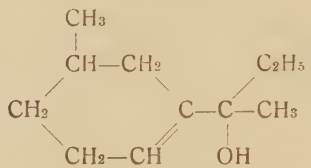
Polarisation:

In Substanz: 0,5 dcm Rohr t = 20° d_4^{20} = 0,9330.

A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+36,340	+41,86	+46,77	+56,07	+66,27	+75,31
$[\alpha]$	+77,90	+89,73	+100,3 (132,91)	+120,2	+142,0	+161,4

Die Zahl in der Klammer ist $[\alpha]$ des 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-Ketons.

Carbinol erhalten aus dem 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-Keton mit Aethymagnesium-bromid: 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-aethyl-Carbinol.



Das durch die Wasserdampf-Destillation von dem Semicarbazon des Ketons abgetrennte Oel wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Bei Sdp.$_{11}$ = 95° ging das Carbinol als eine farblose Flüssigkeit über.

Analyse:

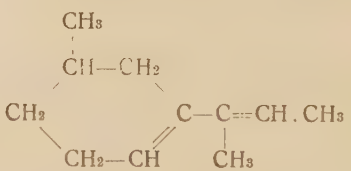
4,832 mgr. Substanz gaben 13,94 mgr. CO_2 und 5,122 mgr. H_2O

$C_{11}H_{20}O$ ber.: C = 78,49 %; H = 11,99 %

gef.: C = 78,68 %; H = 11.86 %

II. Versuch.

Kohlenwasserstoff, erhalten aus dem Carbinol: 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-buten.



Dieser Körper entstand indem genau wie oben bei dem I. Versuch gearbeitet wurde, zum Schluss jedoch, nach der Einwirkung der Magnesium-Organischen Verbindung auf das Keton, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die ätherische

Lösung färbt sich dabei smaragdgrün. Diese wird getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Grignard-Produkt mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Das ausgefallene Semicarbazon des Ketons wird, wie oben angegeben, durch Behandlung mit Wasserdampf von dem hier entstandenen Kohlenwasserstoff getrennt, und der letztere aus dem Destillat mit Aether aufgenommen. Die aetherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Kohlenwasserstoff mehrere Male über Na-Metall rein destilliert. Eine muffig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von Sdp.$_{11}$=76°.

Analyse:

3,388 mgr. Sustanz gaben 10,90 mgr. CO_2 und 3,688 mgr. H_2O

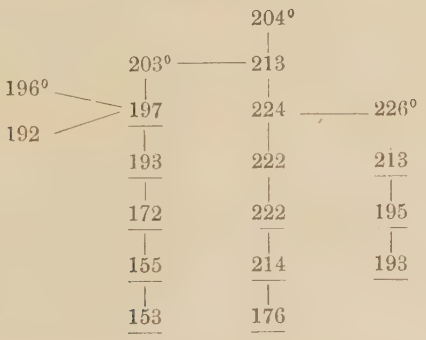
$C_{11}H_{18}$ ber.: C = 87,91 %; H = 12,08 %

gef.: C = 87,74 %; H = 12,18 %

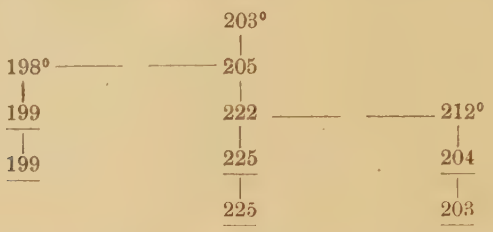
Trennung des 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-Ketons in seine Isomeren über das Semicarbazon.

Gemeinsam mit Herrn Dr. Schäffer habe ich ein zweites Mal eine grössere Menge des Semicarbazons des 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-Ketons (durch Umlagerung des Methyl-cyclohexanon-acetylen-alkohol erhalten) untersucht. Interessanterweise gelang es diesmal, 3 verschiedene Semicarbazone zu isolieren, was bei dem von mir zuerst beschriebenen Körper, der sich als einheitlich erwies, nicht der Fall war.

Fraktionierte Kristallisation des Semicarbazons des Ketons erhalten durch Umlagerung des Methylcyclohexanonacetilen-alkohols.



Die Fraktion vom Schmelzpunkt 203° wurde besonders untersucht und zeigte folgendes Bild :



Vereinigt und auf ihre Einheitlichkeit untersucht wurden alle Körper vom Schmelzpunkt 192°—197°.

Es ergab sich folgendes Bild :

womit gezeigt ist, dass diese Körper einheitlich zusammengesetzt sind. Ebenso wurden die Körper vom Schmelzpunkt 222°—225° behandelt :

Diesem Körper kommt somit der Schmelzpunkt von 226° zu. Er selbst ist ebenfalls einheitlich.

Allgemeine Erklärung :

Die Kristallisationen wurden in Alkohol ausgeführt. Verwendet wurden bei dieser Kristallisation zirka 20 gr. Semicarbazon. Der Körper 226° gr. ist in Alkohol recht schwer löslich, etwas leichter derjenige vom Schmelzpunkt 195°, relativ leicht diejenigen vom Schmelzpunkt 172° und 155°.

Senkrechte Linien ohne Strich bedeuten Auflösung des jeweiligen Filtrationsrückstandes in Alkohol und auskristallisieren lassen. Die unterstrichenen Zahlen bedeuten Herausnahme des Filtrationsrückstandes und weiteres Eindunstenlassen des Filtrates. HO_2 bedeutet Wasserzusatz zum Filtrat bis zur beginnenden schwachen Trübung, dann ebenfalls einige Zeit eindunsten lassen.

Es dürfte aus den obigen Zahlenwerten hervorgehen, dass bei dieser Untersuchung drei Isomere gefunden werden konnten und zwar vom Schmelzpunkt :

226° 195° und 153°

während der Körper vom Schmelzpunkt 172° das Semicarbazon des Methylcyclohexanons darstellt.

Die optischen Daten des dem Semicarbazon vom Schmelzpunkt 226° zugehörenden Ketons.

10 gr. des Semicarbazons vom Schmelzpunkt 226° wurden in einem Rundkolben mit einer doppelten Gewichtsmenge Oxalsäure versetzt und, nach Zugabe von Wasser, das auftretende Keton mit Wasserdampf abgeblasen. Nach Aufnahme des Ketons in Peroxyd sowie säurefreiem Aether, Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat und Verjagen des Aethers, konnte im Vakuum bei 15 mm und einem Siedepunkt von 93° das entsprechende Keton als farblose aromatisch riechende Flüssigkeit mit scharfem Siedepunkt erhalten werden. Der Körper wurde sofort optisch untersucht, da er sich leicht beim Stehen verändert, was aus der erst später vorgenommenen Analyse, sowie der bald stark abfallenden Drehung zu erkennen war.

Optische Untersuchung :

In Substanz: 0,5 dcm Rohr t = 20° d_4^{20} = 0,9451 (0,9434).

A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+66,52	+77,07	+86,61	+104,72	+125,27	+143,89
$[\alpha]$	+140,44	+163,10	+183,24	+221,60	+265,08	+304,50
ber.:	140,85	164,07	183,16	222,06	264,66	302,0

d=2,1615 k=50,796 =615,45 P.R.D.=161,89 =0,0692 =0,0698
(37,54) (622,8) (158,1) (0,0644) (0,0645)

Zahlen in der Klammer bedeuten die Vergleichswerte des in der Arbeit E. Kambli aufgefundenen entsprechenden Ketons.

Ber. : Nach der Bürki'schen Exponentialfunktion berechnete Werte. Auf Grund der Eingliederformel[1]) wie auch aus dem Vergleich der berechneten Werte mit den gefundenen geht hervor, dass dem Keton keine komplexe Anomalie zukommt, ebensowenig eine relative, was bei Vergleich der Werte aus der Arbeit E. Kambli[2]) festgestellt werden kann.

[1]) Helv. Chim. Acta.
[2]) Diss. E. Kambli 1926.

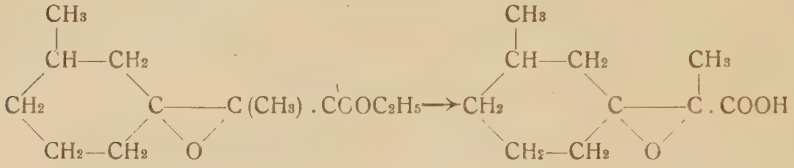
Synthese des 3-Methylhexahydroacetopheons.

Gemeinsam mit Herrn Dr. Buxtorf wurde die Synthese des 3-Methylhexahydroacetophenons ausgeführt: : nach der Vorschrift von[1]) Darzens.

Unter guter Kühlung werden Molekulare Mengen von 1-3-Methylcyclohexanon (= 22,5 gr.) und der α -Chlorpropionsäureester (= 27,3 gr.) mit 13,6 gr. trockenem Na-Aethylat versetzt und 48 Stunden stehen gelassen. Das abgeschiedene Oel wird mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird mit Bicarbonat gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird der Ester überdestilliert und geht bei dem $Sdp._{10}$ = 120° als eine ölige unangenehm fruchtartig riechende farblose Flüssigkeit über. Ausbeute = 79 % d. Th.

Verseifung:

10 gr. 1-3-Methylglycidester werden mit 3 %-iger Kaliumhydroxid-Lösung verseift.



Nach der Beendigung der Reaktion wird mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert und nach der Entfernung des Lösungsmittels die Säure der Vakuum-Destillation unterworfen.

Nach der Angabe von G. Darzens spaltet die bei der Verseifung entstandene Säure sehr leicht CO_2 ab, und 3-Methylhexahydroacetophenon destilliert bei $Sdp._{38}$ = 154° glatt über.

Nun gibt diese Destillation aber schlechte Resultate, denn es bilden sich dabei kristallisierte Nebenprodukte, die bei wohldefiniertem Siedepunkt übergehen, von Darzens aber gar nicht erwähnt werden. Das Keton selbst entsteht dabei in geringer Ausbeute.

Das durch sorgfältige Destillation gereinigte Keton zeigte die Drehung $[\alpha]_D$ = — 1,18°, das aus dem Semicarbazon regenerierte dagegen die Drehung $[\alpha]_D$ = — 0,20° (über die Bedeutung dieser Drehungen siehe die theoretische Einleitung Seite 9).

[1]) Compt. rend. 144 C. Darzens 1123.

Semicarbazon: Das Semicarbazon wurde in üblicher Weise dargestellt. Sein Schmelzpunkt lag bei 164° und das Gemisch mit dem oben beschriebenen Semicarbazon des hydrierten 3-Methyl-1-2-cyclohexyliden-methyl-keton zeigte keine Schmelzpunkt-Depression.

Semicarbazon:

des 3-Methyl-Hexahydroacetophenons:	Schm. P. = 164°
des Hydrierungsproduktes:	Schm. P. = 164°
Gemisch der beiden:	Schm. P. = 164°

II.

Ueber einen praktischen Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktsmethode.

EINFÜHRUNG.

Die Methode, das Molekulargewicht aus den Siedepunkt-Erhöhungen zu bestimmen, beruht schon auf der im Jahre 1788 von Bladgen gemachten Beobachtungen, und den aber erst im Jahre 1887 durch Raoult erkannten gesetzmässigen Bedeutungen dieser Beobachtungen: dass der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Auflösung anderer Stoffe proportional dem Gehalt und für molare Mengen verschiedener Stoffe um gleiche Beträge herabgesetzt wird.

Die Bestimmung des Siedepunktes der reinen Flüssigkeiten war immer eine der genauesten Messungen der Temperatur, braucht auch nur die einfachsten Apparate. Dieselbe Bestimmung für die Lösung ist dagegen mit Fehlerquellen verbunden und die bei Verbesserungsversuchen erfundenen Apparate waren meist zu kompliziert, um praktisch zu sein.

Fehlerquellen:

Eine der wichtigsten Fehlerquellen der Methode war die Ueberhitzung der Flüssigkeit und der mit ihr verbundene Mangel des vollen Temperaturausgleiches zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf. Denn es war nur für das reine Lösungsmittel möglich das Thermometer über die kochende Flüssigkeit zu stellen und so — eine dünne Schicht der sich kondensierenden Flüssigkeit in Kontakt mit dem Dampf gesetzt — ideale Bedingungen des Gleichgewichtes der beiden Phasen zu garantieren.

Im Falle der Lösung taucht dagegen die Thermometerkugel in die Lösung selbst hinein. Freilich, wird die Ueberhitzung aufgehoben durch Eintragen des Füllmaterials, doch es wäre daran zu erinnern, dass, ausser durch den Atmosphärendruck, der Siedepunkt durch die über der Siedestelle stehende Flüssigkeitsschicht verändert wird: der Siedepunkt der meisten unserer Lösungsmittel ist 3—4 cm unter der Oberfläche immer um zirka 0,1° höher, als an der Oberfläche. Das was bei diesen Beobachtungen gemessen wird, ist nur noch die mittlere Temperatur der Lösung — nicht die beim Sieden erreichte.

Konstruiert werden die Siedeapparate entweder nach dem Prinzip des direkten Heizens (Beckmann[1]) oder nach dem Prinzip des Heizens mit strömendem Dampf (Landsberger[2]).

[1]) Zeitschrift für Physik. Chem. XL B. 2. Heft 1902.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 461 (1898).

Obwohl in der Praxis der alte Beckmann'sche Apparat die grösste Verwendung gefunden hat, zeigen doch die fortwährenden Versuche neuer Konstruktionen und Modifizierungen, dass die obullioskopische Methodik noch nicht vollkommen befriedigt. Bei der Landsberger'schen Methode kommt es darauf an, gleichzeitig und rasch Temperatur und Volumen genau abzulesen, was mit Schwierigkeiten verbunden ist, die nicht leicht ein befriedigendes Resultat erreichen lassen.

Nun sucht die neue Methode[1]) die Verwendung des Prinzipes eines vollkommenen Gleichgewichtes beider Phasen, um die Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur, zu ermöglichen.

In dem Mailheft des Journals of the American Chiemical Sosiety 1919 wurde eine Abhandlung von Cottrel[2]) und unmittelbar darauf folgend eine solche von Washburn und Read[3]) publiziert über einen neuen Apparat für Siedepunktbestimmunegn. Trotz grosser konstruktiver Mängel, welche den Apparat für die allgemeine Laboratoriums-Praxis wenig brauchbar machen, schien das Prinzip der Methode ein sehr glückliches zu sein. Versuche, diesen Apparat für das Laboratorium allgemein brauchbar und auch billig zu gestalten, führten schliesslich[4]) zu folgendem Modell:

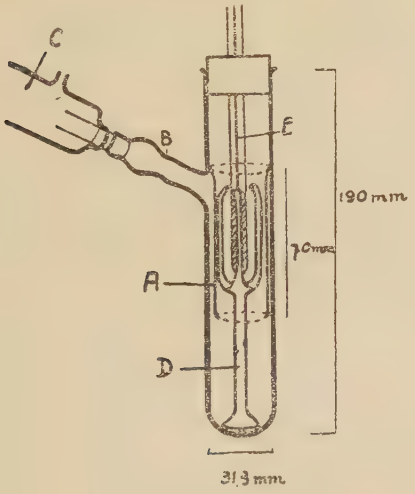


Fig. 1.

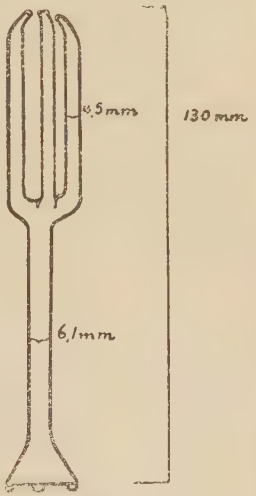


Fig. 2.

(Fig. 1): Das eigentliche Siedegefäss bildet ein Reagenzglas (D) aus Qualitätsglas, das an einer Seitentube (B) einen Kühler (C) trägt und selbst von einem innen angeschmolzenen Schutz-Mantel (A) — dem Siedemantel — getragan wird. Das Siede-

[1]) Am. Soc. 41, 729 (1919).
[2]) Am. Soc. 41, 721 (1919).
[3]) Am. Soc. 41, 721 (1919).
[4]) Helvetica Chimica Acta Vol. XI.

gefäss ist zirka 190 mm lang und zirka 31 mm im Durchmesser. Der Siedemantel ist 170 mm lang und sein Abstand von der äusseren Wandung beträgt 1 bis 2 mm. Der wichtigste Teil ist das Siederöhrchen (Fig. 2) eine auf drei Füsschen getragene 130 mm hohe und unten trichterförmig erweiterte Röhre.

Zur Heizung wird ein Mikrobrenner einfachster Art gebraucht - ein gewöhnlicher Bunsenbrenner mit abgeschraubter Röhre. Die kleine Flamme wird in einem Abstand von zirka 10 cm unter den Apparat gesetzt und durch eine Asbesthülse vor dem Luftzug geschützt.

Sobald die Versuchsflüssigkeit im Siedegefäss ins Sieden kommt, steigen in dem Röhrchen die Gasblasen empor, sie führen einen unterbrochenen Flüssigkeitsstrom mit, Dampf und kochende Flüssigkeit werden auf die innerhalb der drei Auspuffröhrchen sich befindende Thermometerkugel kontinuierlich geschleudert. Gleichzeitig wird eine Dampfschicht zwischen Aussenwand und Mantel erzeugt und beides bewirkt einen starken Wärmeschutz, deshalb auch die rasche Einstellung der richtigen Siedetemperatur, so dass eine Bestimmung bequem innerhalb einer halben Stunde durchgeführt werden kann.

Tabellarische Zusammenstellung der Versuchs-Ergebnisse.

	Substanz	*Lösungsmittel*	*E*	*Gef.*	*Ber.*
Lösungsmittel: Aceton					
α-Nitronaphtalin	0,2232 g	11,785 g	0,20	171,3	173,0
Campherhydrazinring[1])	0,2178 „	11,870 „	0,17	194,3	206,0
Piperonal	0,3814 „	12,340 „	0,36	153,2	150,05
p-Nitrophenol	0,2226 „	11,800 „	0,25	123,5	139,05
Chinolin	0,2272 „	11,830 „	0,28	123,4	129,06
Lösungsmittel: Benzol					
Diphenylamin	0,2314 g	15,820 g	0,24	156,5	169,10
Phenanthren	0,2316 „	15,880 „	0,21	178,3	178,1
Tetralin	0,1790 „	15,940 „	0,22	131,1	132,1
Campheroxim	0,2286 „	15,850 „	0,21	176,4	167,14
Lösungsmittel: Chloroform					
Piperonal	0,1638 g	28,9608 g	0,14	156,7	150,05
α-Nitronaphtalin	0,1718 „	36,0868 „	0,105	175,9	173,0
Campheroxim	0,1722 „	38,9832 „	0,105	163,2	167,14
Lösungsmittel: Wasser					
Hydrochinon	0,1760 g	16,120 g	0,052	109,3	110,05
Harnstoff-Derivat[2]) . . .	0,1616 „	15,320 „	0,23	238,9	244,0
Acetanilid	0,1720 „	15,0 „	0,046	129,8	135,0
Harnstoff	0,1546 „	16,690 „	0,077	62,65	60,0

[1]) Aus dem Hydrazid der Camphoryl-essigsäure (unveröffentlichte Arbeit).

[2]) Trans-Verbindung aus Oxymethylen-bernsteinsäure-ester und Harnstoff (noch nicht veröffentlicht).

Sehr interessant sind die gemachten Beobachtungen über die Abhängigkeit der Dimensionen des Siederöhrchens von den verschiedenen Lösungsmitteln.

Das in der Fig. 2 abgebildete Siederöhrchen diente bei den Versuchen mit Aceton als Lösungsmittel. Bei Anwendung des Benzols als Lösungsmittel entstanden Anfangs Schwierigkeiten : offenbar war das Röhrchen zu weit — die Flüssigkeit wurde nicht heraufgetragen, so dass im Falle der Lösung nur noch die ursprüngliche Temperatur des reinen Lösungsmittels erreicht wurde. Lässt man das Röhrchen ganz weg, dann steigt die Temperatur nicht einmal auf diese Stufe. Durch die Herstellung eines zweiten Siederöhrchen von geringerem Durchmesser (5,1 mm Weite unten und 3,9 mm oben) gelangen dann die Bestimmungen, dasselbe wurde bei den Versuchen mit Wasser gebraucht.

Für die Bestimmungen mit Chloroform dagegen musste ein drittes Röhrchen konstruiert werden, mit noch geringerem Durchmesser. Mit diesen drei Röhrchen dürfte man im allgemeinen auskommen.

Zusammenstellung der Resultate.

1-3-Methylcyclohexanon . . . . . Seite 10
3-Methyl-1-äthincyclohexanon . . . . . „ 11
Borsäureester des 3-Methyl-1-äthinylcyclohexanons „ 12
Borsäureester des 3-Metyhl-äthincyclohexanons . . . „ 13
3-Methyl-cyclohexyliden 1-2-methyl-Keton . . . . „ 14
a) Semicarbazon . . . . . „ 15
b) Oxim . . . . . „ 16
3-Methylhexahydroacetophenon . . . . . „ 17
Semicarbazon . . . . . „ 18
3-Methyl-6-äthyl-cyclohexyl-methyl-keton . . . . „ 18
Semicarbazon . . . . . „ 19
3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-äthyl-carbinol . . „ 20
3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-buten . . . . . „ 20
Trennung des 3-Methyl-cyclohexyliden-1-2-methyl-keton in seine Isomere über das Semicarbazon . . . . „ 21
Synthese des 3-Methyl-hexahydroacetophenons . . . „ 24
Semicarbazon . . . . . „ 25
Molekulargewichts-Bestimmungen . . . . . „ 26

Curriculum vitae.

Ich, Natalie Wassilieff, Tochter des Doktor med. Nikolaus Wassilieff aus Muri b. Bern und der Nadine, geb .Kononowitsch, aus Odessa (Russland) wurde am 18. Dezember 1901 in Basel geboren.

Da meine Eltern im Jahre 1906 nach Russland übersiedelten, besuchte ich das Gymnasium in Odessa, wo ich im Jahre 1920 das Reifezeugnis erhielt. Daraufhin liess ich mich an der Universität Odessa immatrikulieren und besuchte die Vorlesungen und Praktika der Naturwissenschaftlichen Abteilung. Im September 1922 kehrte ich mit meiner Mutter in die Schweiz zurück. Im gleichen Herbst liess ich mich an der Phil. II Fakultät der Universität Bern immatrikulieren und arbeitete bei Prof. Dr. Kohlschütter im analytischen Labor. Im Winter-Semester 1923/24 liess ich mich an der gleichen Fakultät der Universität Basel immatrikulieren. Ich arbeitete unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter im anorganischen Laboratorium und trat nach dem ersten Vorexamen im Jahre 1926 in die organische Abteilung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe über, wo ich das Pensum und im Jahre 1927 das organische Vorexamen absolvierte. Daraufhin begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. H. Rupe meine Doktorarbeit, welche ich im Jahre 1929 abschliessen konnte. Im Winter-Semester 1928/29 sowie im Winter-Semester 1929/30 war ich Vorlesungsassistentin bei Herrn Prof. Dr. H Rupe.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten :

In Odessa : Gaber, Konschin, Lignau, Petrenko-Kritschenko, Selenetzky, Schatunowski, Sidorenko, Tretiakoff, Wassilieff.

In Bern : Ephraim, Forster, Kohlschütter, Tambor.

In Basel : Bernoulli, Bürki, Corning.Emde, Fichter, Hagenbach, Haeberlin, Joel, Kreis, Rupe, Ruggli, Spiro, Senn, Veillon, Zehnder.

Ich möchte an dieser Stelle allen meinen Professoren, insbesonders aber Herrn Prof. Rupe für ihre wertvollen Anregungen und Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.